

(AL)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 553 586 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **92440024.5**

(51) Int. Cl.⁵: **C03C 3/078**

(22) Date de dépôt: **19.02.92**

(43) Date de publication de la demande:
04.08.93 Bulletin 93/31

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Demandeur: **COMPAGNIE DES
CRISTALLERIES DE BACCARAT
BP.31
F-54120 Baccarat(FR)**

(72) Inventeur: **Cornier, Gérard**

**390 Chemin des Grandes Royes
F-88100 Sainte Marguerite(FR)
Inventeur: Vasseur, Daniel
5 Avenue Général Rouvillois
F-54120 Baccarat(FR)**

(74) Mandataire: **Bossard, Jacques-René
Meyer & Partenaires Conseils en Propriété
Industrielle Bureaux Europe 20, place des
Halles
F-67000 Strasbourg (FR)**

(54) **Compositions de cristal sans plomb.**

(57) Composition de verre possédant les propriétés caractéristiques du cristal, à savoir une densité d'au moins 2,90, un indice de réfraction d'au moins 1,545, ainsi qu'une sonorité caractéristique et une limpidité élevée, mais ne contenant aucun élément toxique et notamment ni plomb ni baryum, caractérisée en ce qu'elle contient en pourcentage, en poids :

53,0 à 58,0 de silice SiO₂
6,0 à 10,0 d'oxyde de potassium K₂O
4,5 à 7,5 d'oxyde de sodium Na₂O
0,0 à 9,00 d'oxyde de calcium CaO
0,0 à 12,00 d'oxyde de strontium SrO
16,0 à 21,0 d'oxyde de zinc ZnO
0,5 à 1,5 d'oxyde d'antimoine Sb₂O₃
0,0 à 1,5 d'oxyde d'aluminium Al₂O₃
0,0 à 2,5 d'oxyde d'étain SnO₂
0,0 à 1,2 d'oxyde de bore B₂O₃
0,0 à 3,0 d'oxyde de lanthane La₂O₃
0,0 à 2,0 d'oxyde de titane TiO₂
0,0 à 0,3 d'oxyde de lithium Li₂O

la somme des oxydes de calcium, de strontium et de zinc étant comprise entre 26,5 et 31 %, avec comme conditions supplémentaires :

- quand SrO = 0
CaO peut aller jusqu'à 9
- et quand SrO ≠ 0,
CaO est compris entre 0 et le complément à 31, diminué de SrO + ZnO.

BEST AVAILABLE COPY*Repl. note*

- densité supérieure ou égale à 2,9,
- indice de réfraction supérieur ou égal à 1,545
- coefficient de dilatation voisin de $95.10^{-7}/^{\circ}\text{C}$

2. La possibilité de fondre et d'affiner le mélange vitrifiable dans les conditions de durée et de température habituellement utilisées pour le cristal au plomb, et avec les mêmes moyens.

3. Une aptitude au travail à la main pour l'obtention d'articles pressés et soufflés, et,

4. Une aptitude au façonnage à froid très voisine de celle du cristal au plomb.

Ainsi, bien entendu, la composition de base selon l'invention comprend une proportion prépondérante de silice, constituant formateur du réseau vitreux. Toutefois, on remarquera que cette proportion est comparativement plus faible que dans les compositions classiques de cristal. Cet abaissement est motivé par la nécessité d'apporter, dans la composition, des quantités plus importantes d'oxydes de métaux relativement moins lourds que le plomb, et non toxiques.

En ce qui concerne la présence des oxydes de métaux alcalins, modificateurs de réseau, la proportion d'oxyde de sodium a été accrue aux dépens de l'oxyde de potassium usuellement présent dans le cristal.

Il est vrai que l'oxyde de sodium est plus corrosif vis à vis des réfractaires utilisés pour la fusion des verres, mais c'est un fondant plus efficace que l'oxyde de potassium, ce qui compense partiellement l'absence de plomb.

A cet égard, l'oxyde de lithium aurait été encore plus efficace, mais il est trop corrosif, de sorte que sa teneur doit être abaissée au niveau le plus bas possible.

En ce qui concerne les oxydes des métaux alcalino-terreux, dont l'utilité est d'abaisser la viscosité à chaud tout en accroissant la densité, effets compensant également l'absence de plomb, il est bien entendu que l'oxyde de baryum, apportant le métal le plus lourd, n'est malheureusement pas utilisable en raison de sa toxicité.

On a donc, entre les oxydes de calcium et de strontium, privilégié le second, qui contribue davantage à la densité de la composition ainsi qu'à son indice de réfraction, malgré son prix plus élevé.

Par contre, la proportion de cet oxyde de strontium doit être limitée en raison de son action opacifiante et colorante sur la composition et de son influence importante sur le coefficient de dilatation du verre résultant.

La même remarque vaut pour l'oxyde de zinc, dernier métal divalent de la composition, qui, pourtant, allonge sensiblement le palier de travail. Par contre, n'agissant guère sur le coefficient de dilatation, sa proportion a pu être sensiblement augmentée.

Pris conjointement, les trois oxydes divalents utilisés (CaO , SrO et ZnO) représentent environ 26,5 à 31 %, dans des rapports pouvant varier assez largement, comme le montrent les exemples particuliers qui suivent.

Enfin, figurent dans la composition, à titre facultatif, un ou plusieurs des oxydes d'antimoine, d'aluminium, d'étain, de bore et de lanthane, dont les rôles sont multiples à faible dose.

Ainsi, au titre d'affinant des compositions, on pourrait utiliser des oxydes d'antimoine, d'arsenic ou de cérium. On a retenu celui d'antimoine, car l'arsenic est à la fois toxique et volatil tandis que le cérium donnerait, même à faible dose une coloration jaune.

Les oxydes d'aluminium et de bore, ont l'avantage d'allonger le "palier de travail". On les utilise donc, en fait en cas de besoin, pour ajuster la composition à cet égard.

Il en est de même des oxydes de lanthane et d'étain, qui permettent d'ajuster la densité et par suite l'indice de réfraction tout en ayant malheureusement l'inconvénient d'être relativement coûteux.

Bien entendu, on peut également ajouter à la composition de base des oxydes colorants ou d'autres composants au contraire décolorants de manière connue en soi dans ce domaine.

Les exemples ci-après illustrent les différentes variantes que l'on peut apporter aux compositions selon l'invention tout en restant dans le cadre de la définition générique telle qu'apparaissant à la revendication 1 ci-après.

Dans ces exemples, les proportions des différents constituants sont données en pourcentage en poids. La température de travail (T_w) indiquée est celle "à laquelle la viscosité du verre est convenable pour les différentes opérations de formage (soufflage, pressage etc...)" (selon la norme française NF B30010) c'est à dire de l'ordre de 10^4 poises tandis que la température de Littleton est celle d'un ramollissement à une viscosité de $10^{7,6}$ poises.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 553 586 A1

Exemple 3 :

SiO ₂	55.150
K ₂ O	8.900
Na ₂ O	4.600
CaO	1.600
SrO	8.200
ZnO	18.800
B ₂ O ₃	0.400
Sb ₂ O ₃	0.750
SnO ₂	0.800
La ₂ O ₃	0.800
TOTAL	100.00

Avec cette composition, on obtient un verre présentant les caractéristiques suivantes :

Densité (D)	2,91
Coefficient de dilatation	94.7.10 ⁻⁷
Indice de réfraction (n _D)	1,554
Température de travail (T _w)	1052°C
T Littleton	752°C

Exemple 4 :

SiO ₂	55.250
K ₂ O	6.000
Na ₂ O	6.800
CaO	6.200
SrO	6.500
ZnO	16.800
Sb ₂ O ₃	0.750
Al ₂ O ₃	0.300
SnO _{2(K)}	0.800
La ₂ O ₃	0.600
TOTAL	100.000

BEST AVAILABLE COPY

Avec cette composition, on obtient un verre présentant les caractéristiques suivantes :

Densité (D)	2,90
Coefficient de dilatation	96.4.10 ⁻⁷
Indice de réfraction (n _D)	1,558
Température de travail (T _w)	1032°C
T Littleton	740°C

On constate que, par rapport aux normes officielles caractérisant le cristal au plomb, à savoir :

- densité supérieure ou égale à 2,90
- indice de réfraction supérieur ou égal à 1,545

les verres selon l'invention présentant des caractéristiques satisfaisant ces normes. Leur limpidité et leur sonorité sont pour tous semblables à celles du cristal.

EP 0 553 586 A1

SiO ₂	55.925
K ₂ O	8.975
Na ₂ O	4.800
SrO	8.900
ZnO	18.800
B ₂ O ₃	0.300
Sb ₂ O ₃	0.750
SnO _{2(K)}	0.600
La ₂ O ₃	0.950
TOTAL	100.00

composition conduisant à un verre présentant les caractéristiques suivantes :

Densité (D)	2,90
Coefficient de dilatation	94.8.10 ⁻⁷
Indice de réfraction (n _D)	1,551
Température de travail (T _w)	1046°C
T Littleton	753°C

4. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que :

SiO ₂	55.150
K ₂ O	8.900
Na ₂ O	4.600
CaO	1.600
SrO	8.200
ZnO	18.800
B ₂ O ₃	0.400
Sb ₂ O ₃	0.750
SnO ₂	0.800
La ₂ O ₃	0.800
TOTAL	100.00

composition conduisant à un verre présentant les caractéristiques suivantes :

Densité (D)	2,91
Coefficient de dilatation	94.7.10 ⁻⁷
Indice de réfraction (n _D)	1,554
Température de travail (T _w)	1052°C
T Littleton	752°C

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que :

BEST AVAILABLE COPY



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 92 44 0024

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. CL.5)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 26, 30 December 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 219789T, page 284 ; column R ;	1	C03C3/078
A	& JP-A-60 122 747 (OHARA OPTICAL GLASS MFG CO LTD) 1.7.1985 * abstract *	2-5	
X	DE-B-1 050 965 (PITTSBURGH PLATE GLASS COMP)	1	
A	* the whole document *	2-5	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 2, 9 January 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 123668, page 259 ; column R ; & JP-A-63 169 601 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 13.7.1988 * abstract *	1	
A	AT-B-346 006 (CORNING GLASS WORKS) * claims *	1	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. CL.5)
			C03C
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search BERLIN		Date of completion of the search 01 SEPTEMBER 1992	Examiner KUEHNE H.C.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons @ : member of the same patent family, corresponding document	

EPO FORM 150 GLA2 (P0401)

BEST AVAILABLE COPY

